

Flame-proofing, mildew-proofing and moth-proofing keratin fibres

Patent Number: DE4339078

Publication date: 1995-05-18

Inventor(s): AULENBACHER FRANK (DE); KONRAD ANDREAS (DE)

Applicant(s): ALCHIMEA NATURWAREN GMBH (DE)

Requested

Patent: ☐ DE4339078

Application

Number: DE19934339078 19931116

Priority Number

(s): DE19934339078 19931116

IPC

Classification: D06M11/82; D06M15/21; C09K21/00; A01N59/14; D06M11/49; D06M11/71; D06M11/44; D06M11/42;

EC

Classification: D06M11/82, D06M15/333, D06M15/356N, D06M16/00D

Equivalents:

Abstract

A process for improving flame resistance and resistance towards mould, pests and bacteria comprises treating natural keratin fibres, esp. sheep's wool (a) with a soln. or emulsion with a pH of 0.5-5 contg. iron salt(s) or complex(es) (I), and then (b) with a soln. or emulsion with a pH of 7-11 contg. cpd(s). with boron-oxygen bonds (II), so that the treated, opt. mixed fibres have a wt. increase of 0.1-20%. Pref. fibres consist of cellulose, synthetic polyamide, synthetic, water-swellaable but insol. polymer or porous polymer other than polyamide, or mixts. of at least two of these types.

Data supplied from the esp@cenet database - I2



⑬ **BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND**



**DEUTSCHES
PATENTAMT**

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 43 39 078 A 1**

⑳ Aktenzeichen: P 43 39 078.1
㉑ Anmeldetag: 16. 11. 93
㉒ Offenlegungstag: 18. 5. 95

㉓ Int. Cl.⁶:
D 06 M 11/82
D 06 M 15/21
C 09 K 21/00
A 01 N 59/14
// D 06 M 11/49, 11/71,
11/44, 11/42, 15/333,
15/356, 101:12,
101:06, 101:34

DE 43 39 078 A 1

㉔ Anmelder:
Alchimea Naturwaren GmbH, 66450 Bexbach, DE

㉕ Erfinder:
Aulenbacher, Frank, 66450 Bexbach, DE; Konrad,
Andreas, 66450 Bexbach, DE

㉖ Für die Beurteilung der Patentfähigkeit
in Betracht zu ziehende Druckschriften:

DE 42 26 342 C1
DE 35 45 001 C2
DE 42 11 732 A1
DE 38 15 934 A1
DE-OS 32 25 080
DE-OS 21 57 780
DE-OS 14 69 440
DD 2 21 184 A1

DD 1 46 069
SU 14 79 561 A1
SU 5 13 636

Patents Abstracts of Japan 4-134006 A., C-978,
Aug. 27, 1992, Vol.16, No. 406;
1-272868 A., C-680, Jan. 24, 1990, Vol.14, No. 37;
1-292169 A., C-687, Feb. 13, 1990, Vol.14, No. 74;
4-209870 A., C-1005, Nov. 18, 1992, Vol.16, No. 548;
2-293470 A., C-807, Feb. 18, 1991, Vol.15, No. 68;

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

㉗ Verfahren und Mittel zur Verbesserung der Flammbeständigkeit von faserigen Materialien, insbesondere natürlichen Polyamiden und Mischungen dieser mit anderen Fasern unter gleichzeitiger Verbesserung der Beständigkeit gegen Pilz, Schädlings- und Bakterienbefall

㉘ Verfahren und Mittel zur Verbesserung der Flammbeständigkeit von faserigen Materialien insbesondere natürlichen Polyamiden und Mischungen dieser mit anderen Fasern unter gleichzeitiger Verbesserung der Beständigkeit gegen Pilz-, Schädlings- und Bakterienbefall.
Die Verwendung des nachwachsenden Rohstoffes Wolle im technischen Bereich ist durch die hohen Anforderungen bezüglich Brandschutz und Dauerhaftigkeit, d. h. vor allem Beständigkeit gegen Insektenbefall, sehr stark eingeschränkt.
Beim Ferro-Bor-Verfahren werden Fasern mit einem Zweibad-Verfahren behandelt. Erstens in einer sauren, eisenhaltigen Waschlösung, dann in einer basischen, borathaltigen Waschlösung. Die so behandelten Fasern weisen erheblich verbesserte Eigenschaften in bezug auf Flammfestigkeit, Insekten- und Schimmelbefall auf.
Ein aus den behandelten Fasern hergestelltes Vlies läßt sich zur Wärmedämmung einsetzen.

DE 43 39 078 A 1

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

BUNDESDRUCKEREI 03. 95 508 020/316

9/33

Beschreibung

Hintergrund

5 Auch im Bereich der technischen Fasern wird die Verwendung natürlicher, nachwachsender Rohstoffe immer wichtiger.

Dabei müssen aber auch diese Fasern sich den teils sehr hohen Anforderungen an die technischen Eigenschaften stellen.

10 Die gute biologische Abbaubarkeit durch Bakterien oder Insektenfraß, die einen erheblichen Vorteil bei der Entsorgung darstellt, kann z. B. bei Schafwolle dazu führen, daß sie für bestimmte dauerhafte technische Einsätze, z. B. als Wärmedämmung im Steildach, ungeeignet ist, weil vorzeitig Insektenfraß einsetzt. Auch die Erhöhung des Flammpunktes bzw. des thermischen Widerstandes ist, da die meisten Naturfasern brennbar sind, für den Schutz von Menschen und Material oft wünschenswert oder zwingend vorausgesetzt.

Stand der Technik

1. Zur Flammfestmachung von Fasermaterialien insbesondere von Wolle sind in der Literatur beschrieben: das Beschichten der kompletten Faseroberfläche mit schwer entflammaren Polykondensaten (in Kombination mit THPC, Lit.: H. Heiz, Textilveredlung 6, 1971, Nummer 10, Seite 649).

Das von Benisek entwickelte "Zipro-Verfahren" (DE 22 12 718, DE 24 23 312, DE 25 48 093).

Schiecke gibt in seinem Buch "Wolle als textiler Rohstoff" (2. Auflage, Schiele & Schön, Berlin 1987) auf Seite 261 – 273 einen Einblick in Geschichte und Anwendung des Verfahrens.

In der Patentschrift DE 18 13 021 ist ein "Verfahren zur Flammfestausrüstung von Textilmaterial und Imprägnierflotte zur Durchführung des Verfahrens" beschrieben, das auf der Verwendung von Phosphorverbindungen basiert.

Diese Methoden beinhalten keinen formulierten Mottenschutz.

2. Einen Überblick über die bekannten Methoden der Mottensicherausrüstung und mögliche Weiterentwicklungen gibt J.R. MC Phee in seinem Buch "The Mothproofing of Wool" (Morrow Publishing Co. Ltd., 1. Auflage, Watfords Herts, England 1991).

Als industriell wichtig werden die Mittel Mitin FF, Eulan U 33 und Eulan WA angegeben.

3. In jüngster Zeit wird auch das Besprühen von Matten aus Schafwolle mit Boraxlösungen beschrieben (Literatur: Landtechnik 11, 92 47. Jahrgang S. 543)

Problem

1. Zur gleichzeitigen Verbesserung von Flamm- und Ungezieferschutz werden i.d.R. 2 Verfahren benötigt.

2. Die Mittel unter "Stand der Technik" 1. und 2. sind durch ihre hohe Persistenz und die, bereits in geringen Mengen, hohe Wirksamkeit bzw. hohe akute und/oder langfristige Toxizität, bei der Anwendung größerer

40 Materialmengen bedenklich. Gefahren beim Umgang oder Gebrauch sind nicht auszuschließen. 3. Mindestens ist die Rückführung nach Ablauf der Gebrauchzeit in natürliche Stoffkreisläufe, wie z. B. durch Kompostierung, vor allem in größeren Mengen, fragwürdig. Auch das Verbrennen der, chlorhaltige Aromaten enthaltenden, Mittel ohne spezielle Methoden der Rauchgasreinigung, scheidet als Entsorgung aus.

45 Die Aufbringung der Mittel ist meist nicht reversibel.

4. Auch das neuerdings wieder zitierte Besprühen oder Tauchen in Boraxlösung scheidet als Methode aus.

Beim Besprühen eines fertigen Vlieses oder Filzes ist die Durchdringung des Gefüges nicht gewährleistet (Filterwirkung). Die Flammfestigkeit wird kaum erhöht. Die Anbindung an die Faser erfolgt, übrigens auch beim Tränken, wenn überhaupt, nur makroskopisch. Beim Trocknen entstehen Salzkristalle, die lediglich makroskopisch an der Faser haften, dann jedoch, bei Weiterverarbeitung, Konfektionierung, oder durch die normalen Quell- und Schrumpfprozesse bei Feuchtwechsels abfallen. Dadurch entstehen bei Verarbeitung und Gebrauch Staubbelastungen. Gleichzeitig verändern sich die gewünschten Eigenschaften.

Zu lösende Problemstellung

55 Die neue, im weiteren Ferro-Bor-Verfahren genannte, Behandlungsmethode wurde unter folgender Zielsetzung entwickelt:

1. Einfaches Verfahren, welches mit üblicher Verfahrenstechnik durchführbar ist.

2. Es soll wenig Wirkstoff verwendet werden.

3. Es sollen keine persistenten toxischen organischen Verbindungen eingesetzt werden.

4. Im Verarbeitung- oder Anwendungsfall sollen keine toxischen Gase oder kritische lungengängige Stäube freigesetzt werden.

5. Das behandelte Material soll keine Entsorgungsprobleme aufwerfen und dennoch dauerhaft eigenschaftsverbessert sein. Es muß sich deshalb um eine dauerhafte Ausrüstung handeln, die jedoch leicht reversibel ist.

6. Es sollen alle verarbeitungs- und gebrauchrelevanten Fasereigenschaften, wie mechanische Stabilität, geringe Wärmeleitung, Griff, Bindemitteladhäsion etc. erhalten bleiben oder sogar verbessert werden.

7. Mit der Behandlung soll die Flammfestigkeit, sowie gleichzeitig die Resistenz gegen Schadinsekten, Pilze

und Mikroorganismen verbessert werden.

8. Die Eigenschaftsverbesserungen sollen während der Anwendungsdauer unverändert erhalten bleiben.

Lösung

Als Wirkstoff zur gleichzeitigen Faser-Eigenschaftsverbesserung in den Bereichen Brandschutz und Resistenz gegen Pilze, Mikroorganismen und Schadinsekten dienen Borverbindungen (Borate). Diese sind im Bereich Holzschutz weltweit bewährte langzeitstabile Depotfraßgifte. Sie sind, im Gegensatz zu z. B. Organophosphaten, chemisch langfristig stabil. Dadurch sind sie für Anwendungen mit langjährigen Schutzanforderungen sehr gut geeignet.

Das Ferro-Bor-Verfahren erlaubt nun, die Borverbindungen wirksam in die Faser einzubinden. Es steht damit ganz im Gegensatz zum einfachen Tauchen, Kochen oder Besprühen, wo nach dem Trocknen nur makroskopische, große Partikel entstehen, die beim weiteren Verarbeiten bereits abstauben. Auch die Nutzung der Ionenaustauscherkapazität von Wolle durch Kombination aus saurer Vorbehandlung und anschließendem Tränken in einer basischen, borathaltigen Lösung führt zu keiner dauerhaften Wirkstoffanbindung. Bei der Anwendung des Ferro-Bor-Verfahrens bleibt dagegen die Weiterverarbeitbarkeit der behandelten Fasern nach üblichen Methoden (z. B. kämmen, kardieren, nadeln, verfilzen, pneumatisch fördern und ordnen, weben, kleben etc.) weitestgehend erhalten.

Die Lösung der gestellten Aufgaben läßt sich anhand des unten angeführten Beispiels 1 sehr gut veranschaulichen. Beispiel 1 wurde gemäß den Merkmalen durchgeführt, die im Patentanspruch 1 aufgeführt sind. Die Faser, hier Schurwolle, wird in einem Bad mit einer Verbindung einer schwachen organischen Säure und einer Metallverbindung, hier Eisen(III)-citrat, schonend gequollen. Dabei werden Fe-Ionen gleichmäßig in die Faser eingeschleust.

Bei der Verwendung mehrwertiger Hydroxycarbonsäuren ergeben sich Vorteile auch durch eine mögliche chemische Anbindung von Metallionen an Keratinfasern.

Das zweite, Borax enthaltende Bad, ist basisch. Nun bilden Salzlösungen des Eisens im basischen Heteropolyanionen, es fällt unlösliches Eisenhydroxid in Form von Mischkristallen mit Borax aus der Lösung in der Faser aus. Somit wird eine Fixierung von Boraten in der Faser selbst realisiert.

Durch dieses einfache Verfahren wird eine relativ kleine anorganische Wirkstoffmenge sehr gleichmäßig auf bzw. in die Faser eingebracht. Diese Gleichmäßigkeit hat erhebliche Vorteile sowohl für den Ungeziefer- als auch für den Flammenschutz. Offensichtlich wirken die eingebrachten Salze als Aschegerüstbildner bei der Beflammung. Wie aus der unten aufgeführten Materialtesttabelle ersichtlich, bleibt bei Beflammung das verbrannte Fasergerüst fast vollständig erhalten, was den Zustrom an thermischer Energie aus dem Brandherd wirksam dämpft. Die reinen Verbesserungswerte beim Gewichtsverlust sind, bedenkt man den bereits im Rohzustand sehr hohen Flammwiderstand der Keratinfaser, sehr beachtlich. Sie spiegeln aber den zusätzlichen Puffereffekt bei der Ausbreitung von Bränden durch den beschriebenen Strukturverlust nicht wider.

Auch der Widerstand gegen Fraßschädlinge, wie Motten, wird durch die gleichmäßige und, im Anwendungsfall, dauerhafte Deponierung des Fraßgiftes Borax, wie untenstehende Testtabelle zeigt, wirksam erhöht. Auch die Bedingungen für Pilze, Bakterien und andere Mikroorganismen werden stark verschlechtert. Bei bestimmten Bedingungen (25–40 Grad C, rel. Luftfeuchtigkeit 90%) im pH-Wertbereich zwischen 6,6 und 8,5 (unbehandelte Wolle liegt in diesem Bereich) ist Schimmel- und Bakterienbefall möglich. Die nach Anspruch 1 behandelte Wolle hat einen internen pH-Wert größer 9 und ist dadurch unanfälliger gegen die beschriebenen Angriffe. Auch die Besiedlung durch Milben wird durch den gleichen Mechanismus wirksam gedämpft.

Weiterhin konnte bei mechanischen Versuchen keine Staubbildung, d. h. eine Freigabe der Ausrüstung bei mechanischer Beanspruchung der Faser, beobachtet werden.

Wie aus den weiteren Beispielen ersichtlich ist, läßt sich das Grundverfahren in weitem Spielraum variieren:

Denkbar sind z. B. Emulsionen der beschriebenen Stoffe in anderen Lösungsmitteln oder Gemischen davon mit üblichen Emulgatoren.

Der Zusatz handelsüblicher Tenside kann den Materialauftrag fördern, die Geschwindigkeit des Auftrags erhöhen, die Faser vor Zersetzung schützen und/oder die für die Behandlung notwendige Temperatur senken.

Das Verfahren läßt sich mit bekannten Färbefahren und/oder dem Aufbringen von Polymerschichten in Form von Dispersionen oder Lösungen, oder anderen Flottenverfahren wie Filzfreiausrüstung etc. kombinieren, sofern keine chemischen Unverträglichkeiten vorliegen.

Der Zusatz von Polymerdispersionen in das zweite Behandlungsbad führt zur Anbindung an der Faseroberfläche ausfallender Partikel an die Faser, somit zu noch höherer Beladung. Das Polymer kann außerdem noch zusätzlich gefüllt sein. Durch die Wahl des Füllstoffs kann nochmals die technische Eigenschaft des Endproduktes variiert werden.

Weitere Vorteile hat auch die Verwendung wasserlöslicher ungeladener Polymere: sie sorgt für eine höhere Beladung. Bei der Verwendung von Polyvinylalkohol ist dabei ein möglicher Mechanismus, daß sich polymer angebundene Borsäureester bilden. Statt Polyvinylalkohol sind hier auch andere Polymere denkbar, die OH-Gruppen als funktionelle Gruppen enthalten, wie z. B. Stärke.

Bei der Verwendung von Polyvinylpyrrolidon sorgt dieses durch sein hygroskopisches Verhalten für bessere Brandschutzeigenschaften, da zusätzlich Wasser an die Faser gebunden wird, welches erst bei sehr hohen Temperaturen vollständig abgegeben wird.

Eine weitere vorteilhafte Variante ist im Patentanspruch 2 angegeben.

Wie der Materialtest Recycling (s. u. Nr. 4) zeigt, ist die Ausrüstung im Anwendungsfall sehr dauerhaft. So überstanden die nach Beispiel 1 gefertigten Proben 30 min waschen ohne signifikante Eigenschaftsveränderung. Das kurze Kochen in Essigsäure bei einem pH-Wert von 3 ließ die Proben jedoch die verbesserten Eigenschaf-

ten, sowie die eingetretene Färbung, verlieren.

Die so zurückgewonnene Faser läßt sich mühelos wieder verarbeiten oder kompostieren.

Die oben erläuterten Vorteile, die sich bei Anwendung eines Verfahrens nach Anspruch 1 und 2 ergeben, bestehen auch bei der Variation des Verfahrens nach den Ansprüchen 3 bis 8. Je nach verwendeten Rohmaterialien ergeben sich jedoch Verbesserungsschwerpunkte bzw. erhebliche relative Verbesserungen im Vergleich zum unbehandelten Rohstoff.

Vorteilhaft kann auch die Ausgestaltung nach Anspruch 3 sein. Die hier vorgeschlagenen Behandlungsvariationen ermöglichen ähnlich gute Ergebnisse und können den Spielraum bei der Gestaltung des Endproduktes erweitern. So ergibt sich bei der Verwendung von Zink keine Verfärbung der Faser, was bei optisch sichtbarer Verwendung hilfreich sein kann.

Eine Ausgestaltung wie in Anspruch 4 angegeben führt auch bei einer Cellulosefaser zu Eigenschaftsverbesserungen. Vor allem signifikant ist die Verbesserung im Bereich des Flammenschutzes.

Zwar ist im Verfahren nach Anspruch 5 ein synthetisches Polyamid selbst nicht oder kaum gefährdet durch Ungeziefer- bzw. Bakterienbefall, der Vorteil des Verfahrens liegt hier vor allem bei der Verbesserung des Brandschutzes. Das gleiche ist für Anspruch 6 gültig. Dennoch ergeben sich durch das vorliegende Verfahren auch hier signifikante Vorteile im biologischen Bereich, da durch das Verfahren die Lebensbedingungen für Pilze und Milben stark verschlechtert werden.

Für Gefüge und Mischungen nach den Ansprüchen 7 und 8 kommen jeweils die erläuterten Vorteile für die einzelnen Komponenten der Mischungen zum tragen.

Die polymere Fixierung nach Anspruch 9 hat den Vorteil, daß Staubbildung im Anwendungs- und Verarbeitungsfall ausgeschlossen ist und eine zusätzliche Wirkstoffdeponierung auf der Faser dauerhaft ist.

BEISPIELE

Beispiel 1

Eine Probe einer weißen Wolle mit einem Fettgehalt kleiner als 0,25% und einer durchschnittlichen Faserdicke von 20 µm wird 2 Stunden bei 105 Grad C getrocknet. 6,53 g der trockenen Wolle werden 10 min. in ein auf 80 Grad C temperiertes Bad getaucht, daß 400 ml einer wäßrigen Lösung von Eisen(III)-citrat eines Gehaltes von 10 g/l enthält. Die Probe wird entnommen, Flüssigkeitsreste durch auspressen und anschließendes schleudern entfernt. Die Probe besitzt nun eine deutlich gelbe Färbung.

Die 50 behandelte Probe wird in ein zweites auf 90 Grad C temperiertes Bad getaucht, daß 400 ml einer wäßrigen Lösung von $\text{Na}_2[\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4] \cdot 8 \text{ H}_2\text{O}$ enthält. Nach einer Verweilzeit von 10 min wird die Probe entnommen, ausgepreßt und trockengeschleudert.

Die erhaltene Probe hat eine orange-gelbe Färbung und ein Trockengewicht von 6,69 g. Das entspricht einer Gewichtszunahme von 0,16 g, d. h. 2,4% bezogen auf das Trockengewicht der unbehandelten Probe.

Beispiel 2

1 g einer handelsüblichen Cellulosefaser (100% reine Baumwollwatte) wird für 1 min. in eine kochende wäßrige Fe-Citrat-Lösung (12 g/l) getaucht. Danach wird die Faser entnommen und für eine Minute in eine Borax-Borsäure-Puffermischung mit einem pH-Wert von 8,9 eingetaucht. Die Probe wird entnommen, trockengeschleudert und luftgetrocknet. Die Probe ist nach der Behandlung orangebraun gefärbt.

Beispiel 3

Verwendet wurde eine Faser wie in Beispiel 1 beschrieben. Die Behandlung der Faser und die Zusammensetzung der Lösungen entsprach auch Beispiel 1, jedoch war die Behandlungsdauer auf je 1 min. bei 80 Grad C limitiert und Lösung 2 war je mit 10 ml/l einer handelsüblichen Kautschukdispersion versetzt. Die verwendete Latexmilch hat einen Feststoffgehalt von 66% und 1 g Trockengewicht entspricht 1,61 ml der Dispersion.

Die erhaltenen Proben werden 2 h bei 105 Grad C getrocknet.

Nr.	Kautschuk	Gewicht vorher[g]	Gewicht nachher[g]	Gew [g]	Gew [%]
3.1.	ohne	2,60	2,68	0,08	+3,0
3.2.	Latexmilch	2,07	2,27	0,20	+9,6

Beispiel 4

Statt Wasser als Lösemittel wird eine Mischung von 70% Trichloräthylen und 30% Petrolether mit hohem Siedepunkt und einem Emulgiermittel, wie in der deutschen Patentschrift 2548093 beschrieben, verwendet. Zu 100 g des Lösemittels werden je 2 g Emulgiermittel zugemischt. Lösung 1 enthält auf 100 g Lösungsmittel 1 g Eisencitrat, Lösung 2 auf 100 g Lösungsmittel 4 g Borax.

10 g Wolle wie in Beispiel 1 beschrieben wurde mit Lösung 1 besprüht, bei 80 Grad C 30 min. getrocknet und

dann mit Lösung 2 besprüht und bei 80 Grad C wieder 30 min. getrocknet. Die gelborange Wollprobe weist eine Gewichtszunahme von 4% auf.

Beispiel 5

Es wird analog Beispiel 1 verfahren, nur wird die Behandlung in Bad 1 bei 73 Grad C 20 min. durchgeführt, in Bad 2 wird 3 min. sprudelnd gekocht.

Zu Bad 1 werden zusätzlich zu den in Beispiel 1 aufgeführten Stoffen die in der Tabelle aufgeführten Zusätze gemischt.

Nr.	Zugabe [g/l]	pH	Gewicht vorher [g]	Gewicht nachher [g]	Gew [g]	Gew [%]
5.1.	-	2	2,86	2,92	0,06	+2,09
5.2.	Span 40 0,048	2	2,07	2,10	0,03	+1,44

Beispiel 6

Die Behandlung erfolgt analog Beispiel 5.1. Nur wird zusätzlich Zitronensäure (20 g/l) zugegeben.

Nr.	Zugabe	pH	Gewicht vorher	Gewicht nachher	Gew [g]	Gew [%]
6.1	(wie 5.1)	2	2,86	2,92	0,06	2,09
6.2	Citronensäure	1,5	2,73	2,77	0,04	1,4

Beispiel 7

Es wird analog Beispiel 1 vorgegangen, nur enthält Lösung 1 jetzt je 0,0038 mol/l Eisen als Fe (3+) und unterschiedliche Gegenionen. In Lösung 1 und 2 beträgt die Verweildauer je 3 min bei 85° C.

Nr.	Lösung	Gewicht vorher [g]	Gewicht nachher [g]	Gew [g]	Gew [%]
7.1	Fe-citrat	1,93	2,00	0,07	3,6
7.2	Fe-chlorid	1,89	1,92	0,03	1,5

Beispiel 8

Um die Eigenschaften mit dem Ferro-Bor-Verfahren behandelten Proben mit unbehandeltem Material und nach Literaturmethoden behandeltem Material zu vergleichen, wurden folgende Proben angefertigt:

Probe 8.1.:

8.1.1.: unbehandelte Wolle wie in Beispiel 1 beschrieben

8.1.2.: unbehandelte Crossbred-Wolle

8.1.3.: unbehandelte Heidschnuckenwolle mit 3% Fettgehalt

Probe 8.2.:

2,22 g einer Wolle nach Beispiel 1 werden 120 min bei Raumtemperatur in einer Boraxlösung 40 g/l getränkt. Anschließend wird die Probe trockengeschleudert und ausgewogen. Die Gewichtszunahme beträgt 1,35%.

Probe 8.3.:

2,42 g einer Wolle nach Beispiel 1 werden 3 min bei Raumtemperatur in eine Boraxlösung 40 g/l getaucht. Die Wolle wird ausgepreßt. Das feuchte Wollstück von 8,2 g wird dann 2 h bei 105° C im Trockenschrank getrocknet. Die Probe weist eine Gewichtszunahme von 12,4% auf. Makroskopische Salzkristalle sind erkennbar (Durchmesser 0,5 mm).

Probe 8.4.:

Eine Wollprobe wie Beispiel 1 wird 30 min in einer Boraxlösung (40 g/l) bei 88,5° C temperiert. Die Probe von

2,28 g weist nach dem Trocknen eine Gewichtszunahme von 6,5% auf. Makroskopische Kristalle sind erkennbar.

Probe 8.5.:

Das Aufnahmeverhalten für Borverbindungen von Wolle bei einer reinen Säurevorbehandlung wird untersucht.

Die Proben analog Beispiel 1 werden je 3 min bei 90°C in Citronen- (8.5.1.), Apfel- (8.5.2.), Bor- (8.5.3.), Essig- (8.5.4.), Ameisen- (8.5.5.) und Salzsäure (8.5.6.) vom pH-Wert 3 getaucht. Anschließend werden die so behandelten Proben geschleudert und für 1 min in eine 90°C warme Boraxlösung (50 g/l) getaucht. Anschließend werden die Proben wieder geschleudert und getrocknet. Die Gewichtszunahme beträgt max. 0,8%.

Probe 8.6.:

Eine literaturbekannte Methode zur chemischen Modifizierung von Wolle ist das Nachvernetzen mit Glyoxal.

Eine Probe analog Beispiel 1 von 8,59 g wird 2 h unter Rückfluß in einer Lösung von Glyoxal 2 g/l gekocht. Die Gewichtszunahme der nachher hellbraun verfärbten Wolle beträgt 1,9%.

Beispiel 9

Es wird analog Beispiel 1 verfahren, nur statt Eisencitrat die äquimolare Menge Kupfercitrat verwendet.

Beispiel 10

Es wird analog Beispiel 1 verfahren, nur wird 10.1:

ein Wollvlies der Raumdichte 14,3 kg/cbm behandelt. Man erhält nach Behandlung ein hellorange-farbenes Vlies mit 2,4% Gewichtszunahme der Raumdichte 20 kg/cbm.

10.2 und 10.3 analog 10.1 behandelt, aber andere Wollsorten:

Nr.	Wollsorte	Gewicht vorher [g]	Gewicht nachher [g]	Gew [g]	Gew [%]
10.2	Crossbred	2,69	2,74	0,05	1,8
10.3	Heidschnuk- kenwolle	2,40	2,47	0,07	2,9

Beispiel 11

Die Behandlung erfolgt analog Beispiel 5, nur mit anderen Zusätzen, und zwar ungeladenen wasserlöslichen Polymeren.

Nr.	Zugabe [g/l]	pH	Gewicht vorher [g]	Gewicht nachher [g]	Gew [g]	Gew [%]
11.1	-	2	2,86	2,92	0,06	2,09
11.2	PVA 0,4	2	2,01	2,07	0,06	2,9
11.3	PVP 0,1	2	2,65	2,72	0,07	2,6
11.4	PAA 0,1	2	2,58	2,62	0,04	1,55

Beispiel 12

Altpapierstreifen werden analog Beispiel 4 mit den dort aufgeführten Lösungen behandelt. Die Streifen weisen nach Behandlung eine orangebraune Färbung auf.

In diesem Fall ist keine Faserquellung durch Säurevorbehandlung zu erwarten.

MATERIALTESTS

1. Flammtest

Mit dem Ferro-Bor-Verfahren behandelte Proben und Vergleichsproben wurden folgendem Flammtest unterzogen:

aus dem jeweiligen Material wurden Proben von je 0,5 g entnommen und daraus lose Formkörper der Raumdichte 20 kg/m³ angefertigt. Die Proben wurden vor dem Test 3 Stunden lang bei 105°C im Trockenschrank getrocknet. Die Proben wurden in Drahtkörbchen der Dimension 3 × 3 × 3 cm eingelegt und an der unteren Kantenmitte mit einer 12 cm langen Butanflamme einer Temperatur von 900°C 20 Sekunden lang beflammt. Der

Abstand zur Austrittsöffnung des Brenners betrug dabei 1,5 cm. Die Beflammung erfolgte von schräg unten mit einem Flammenwinkel von 45°. Der Versuchsaufbau war von äußeren Luftströmungen abgeschirmt.

Alle untersuchten Proben waren selbstverlöschend. Nach dem Ferro-Bor-Verfahren behandelte Proben hinterließen im Gegensatz zu den anderen Proben Aschekörper, deren Volumen fast dem vor der Beflammung entsprach.

Erläuterung:

Standardprobe ist jeweils eine Probe der gleichen unbehandelten Wolle.

Verbesserung % bezieht sich auf die Aschemenge im Vergleich zur Standardprobe [Verbesserung bei Probe % = (Standardprobe Gewichtsverlust % - Probe Gewichtsverlust %)/Standard Gewichtsverlust % × 100]

Beladung entspricht Gewichtszunahme in % aus den Versuchstabellen.

V:B ist die Verbesserung dividiert durch die Beladung.

Nr	Asche [g]	Nach- brennen [sec]	Gew.- verlust [g]	Verbes- serung [%]	Bela- dung	V:B [%: Gew%]
1	0,26	5	48	31,42	2,4	13,09
3.1	0,20	4	60	14,2	3,0	4,73
3.2	0,10	6	80	-14,2	9,6	-1,47
5.1	0,21	8	58	17,14	2,1	8,16
5.2	0,25	3	50	28,57	1,44	19,84
7.2	0,23	6	54	22,85	1,4	16,32
8.1.1	0,15	4	70	0	0	-
8.1.2	0,11	1	78	-	0	-
Nr	Asche [g]	Nach- brennen [sec]	Gew.- verlust [g]	Verbes- serung [%]	Bela- dung	V:B [%: Gew%]
8.1.3	0,08	0	84	-	0	-
8.3	0,22	4	56	20	12,4	1,61
8.4	0,20	7	60	14,28	6,5	2,19
8.6	0,10	-	80	-14,28	1,9	-7,51
10.3	0,25	5	50	40,5	2,9	13,79
11.2	0,27	-	46	34,28	2,9	11,82

Aus der Tabelle sind deutlich die Vorteile des neuen Verfahrens im Vergleich zu einfachen Methoden des Materialauftrags ersichtlich.

2. Mottentest

Mit den wie in den Beispielen beschrieben hergestellten Proben wurde ein Standard-Mottentest (Lit. s. o., und IWS Test Method Nr. 25, Lewis & Shaw Insectproofing of wool Rev. Prog. Coloration Vol. 17, 1987) durchgeführt. Dazu wurden je 0,5 g einer Wollprobe in eine Röhre vom Durchmesser 5 cm eingebracht und mit 10 Maden bestückt. Als Vergleichsstandard mottensicher dienten mit 2,4 Dinitronaphtol behandelte Proben. Die Testtemperatur betrug 20°C und die relative Luftfeuchtigkeit 60%. Bestimmt wurde der Gewichtsverlust der Proben in Prozent nach 14 Tagen.

Ergebnis:

Alle Gewichtsangaben beziehen sich auf Trockengewichte.

Nr.	Gew.verlust [%]	Beladung [Gew. %]	G/B [%/Gew.]
5 Standard- mottensicher	8,6	-	-
3.1	5,6	3,0	1,87
10 3.3	4,1	7,1	0,57
8.1.1	12,5	-	-
15 9.4	4,4	6,5	0,68

Unter obigen Testbedingungen war der Fraß bei behandeltem Material auf ca. 40% des Fraßes bei unbehandeltem Material reduziert.

3. Schimmeltest

Mit dem Ferrobor-Verfahren behandelte Proben und Vergleichsproben wurden einem Schimmeltest nach DIN 40046 unterzogen. Die Schimmelbildung auf behandelter Wolle konnte bei allen Proben mit Ziffer 0 beurteilt werden.

4. Materialtest Recycling

Nach Beispiel 1 hergestellte Proben wurden 30 min bei 20°C in Wasser getaucht. Anschließend wurden die Proben getrocknet und einem Flamm- und Mottentest unterzogen. Es waren keine Veränderungen im Vergleich zum nicht gewaschenen Material feststellbar. Beim Kochen in Essigsäure bei pH 3 jedoch verlieren die Proben ihre orangene Färbung und verhalten sich im Flammtest wie unbehandelte Vergleichsproben oder schlechter.

So behandelte Proben waren problemlos in Mischung mit Pflanzenresten schredder- und kompostierbar.

Anwendungsbeispiel

Ein mit dem Ferro-Bor-Verfahren behandelte Charge Waschwolle wird zu einem Vlies der Raumdichte 15–25 kg kardiert. Dieses Vlies ist als fertiges Dämmstoff-Vlies direkt in Hohlräumen jeder Art als Dämmstoff gegen Wärme, Kälte, Schall einsetzbar.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Verbesserung der Flammbeständigkeit und Verbesserung der Beständigkeit gegen Pilz-, Schädlings- und Bakterienbefall, dadurch gekennzeichnet, daß natürliche Keratinfasern, insbesondere Schafwolle, erstens mit einer Lösung oder Emulsion behandelt werden, die einen pH-Wert zwischen 0,5 und 5 besitzt und mindestens eine Salz- oder eine Komplexverbindung des Elementes Eisen enthält und zweitens mit einer Lösung oder Emulsion, die einen pH-Wert zwischen 7 und 11 besitzt und mindestens eine oder mehrere Verbindungen enthält, die Bor-Sauerstoff-Bindungen besitzen, wobei die behandelten Fasern oder Fasermischungen nach der Behandlung eine Gewichtszunahme zwischen 0,1 und 20% des Fasergewichtes aufweisen.
2. Verfahren nach Anspruch 1 dadurch gekennzeichnet, daß eine Behandlung der Faser in einem sauren Waschbad rückgängig gemacht werden kann und die so behandelte Faser, oder eine nach Anspruch 1 behandelte Faser direkt, einer Wiederverwertung zuführbar ist bzw. durch ein biologisches, physikalisches oder chemisches Verfahren oder eine Kombination dieser Verfahren in natürlich vorkommende Substanzen oder verwertbare Rohstoffe zerlegbar ist.
3. Verfahren nach Anspruch 1–2, dadurch gekennzeichnet, daß statt der Verbindungen des Elementes Eisen andere Verbindungen von Elementen oder Mischungen dieser mit Eisenverbindungen verwendet werden, welche im basischen schwerlösliche Niederschläge, vor allem Hydroxide oder Phosphate, oder sonstige schwerlösliche Mischkristalle mit Verbindungen, die Bor-Sauerstoffverbindungen enthalten, bilden, wie z. B. Kupfer, Kobalt und Zink.
4. Verfahren nach Anspruch 1–3, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei der behandelten Faser um eine Zellulosefaser handelt.
5. Verfahren nach Anspruch 1–3, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei der behandelten Faser um ein synthetisches Polyamid handelt.
6. Verfahren nach Anspruch 1–3, dadurch gekennzeichnet, daß die behandelte Faser aus einem synthetischen, in wäßrigen Lösungen quellbarem, aber nicht löslichen Polymer oder einem porösen Polymer besteht, sofern nicht bereits durch Anspruch 5 erfaßt.
7. Verfahren nach Anspruch 1–3, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei der behandelten Faser um

Mischungen von mindestens zwei der in den Ansprüchen 1—6 genannten Faserarten handelt.

8. Verfahren nach Anspruch 1—3 und 7, dadurch gekennzeichnet, daß komplexe, faserhaltige Gefüge behandelt werden.

9. Verfahren nach Anspruch 1—8, dadurch gekennzeichnet, daß auf die Fasern aufgebrachte Stoffe durch chemische Anbindung an die Faser, oder durch ein Bindemittel auf der Faseroberfläche fixiert werden. 5
Bevorzugtes Bindemittel ist ein Polymer, oder eine Mischung eines Polymers mit vorteilhaften Füllstoffen. Die Anbindung sowohl an die Faser als auch zu den aufgebrachten Stoffen kann dabei rein adhäsiv oder als echte chemische Bindung funktionieren.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

- Leerseite -

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.